

011925353

WPI Acc No: 1998-342263/199830

XRAM Acc No: C98-105533

XRPX Acc No: N98-268146

Ink-jet recording sheet - comprises forming an ink accepting layer bonding with aluminium oxide particulates on at least one surface of a base material sheet

Patent Assignee: NICHIBAN KK (NICB ); SEIKO EPSON CORP (SHIH )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 10129112	A	19980519	JP 9794998	A	19970328	199830 B

Priority Applications (No Type Date): JP 96255414 A 19960904

Patent Details:

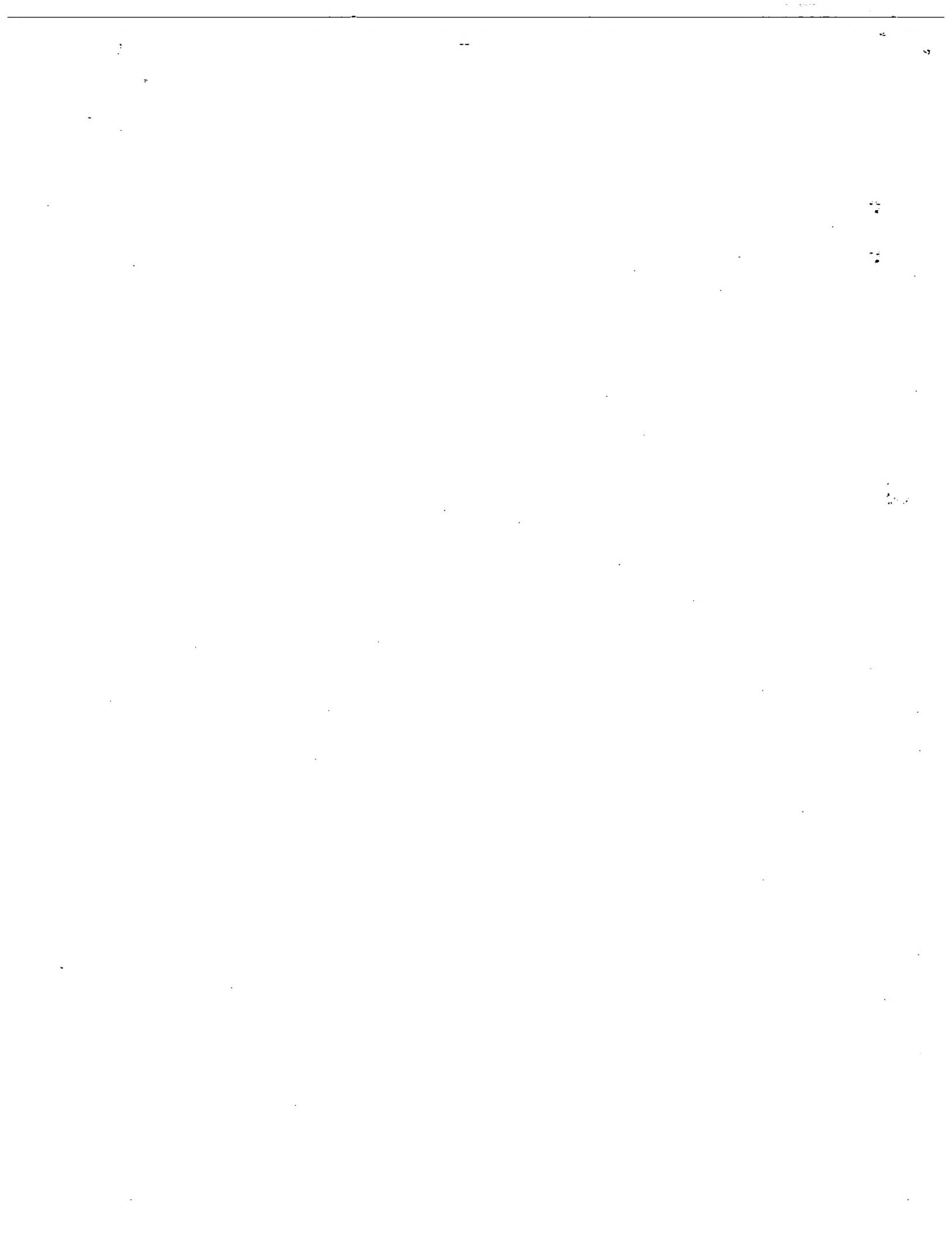
Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 10129112	A	13	B41M-005/00
-------------	---	----	-------------

Abstract (Basic): JP 10129112 A

An ink-jet recording sheet comprises forming an ink accepting layer bonding with 100 pts.wt. aluminium oxide particulates having the mean particle dia. of less than 200 nm and the gamma-type crystal shape with 7 - 35 pts.wt. binder contg. partially-saponified polyvinyl alcohol having the polymerisation degree of more than 1000 and the saponification value of 80 - 95 mol% on at least one surface of a base material sheet.

ADVANTAGE - The sheets have excellent gloss and strength of ink accepting layers. Moreover, they have good ink acceptability, drying properties, fixation properties, dot reproducibility, black reproducibility and water resistance.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-129112

(43)公開日 平成10年(1998)5月19日

(51)Int.Cl.\*

識別記号

F I

B 41 M 5/00

B 41 M 5/00

B

B 05 D 5/04

B 05 D 5/04

B 32 B 27/00

B 32 B 27/00

F

審査請求 未請求 請求項の数6 FD (全13頁)

(21)出願番号

特願平9-94998

(71)出願人 000004020

ニチバン株式会社

東京都文京区関口二丁目3番3号

(22)出願日 平成9年(1997)3月28日

(71)出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(31)優先権主張番号 特願平8-255414

(72)発明者 牧 忠雄

東京都文京区関口二丁目3番3号 ニチバン株式会社内

(32)優先日 平8(1996)9月4日

(72)発明者 吉田 達哉

東京都文京区関口二丁目3番3号 ニチバン株式会社内

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(74)代理人 弁理士 西川 雄明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インクジェット記録用シート

(57)【要約】

【課題】 インク受容性、乾燥性、定着性、ドットの再現性などの印字性に優れると共に、インクの発色性が良好で、黒色再現性にも優れ、インク受容層の被膜強度、耐水性、光沢などが良好で、さらには、インクの滲みや印字後の経時変化が抑制されたインクジェット記録用シートを提供すること。

【解決手段】 基材シートの少なくとも片面に、平均粒子径200nm以下のγ型結晶形態の酸化アルミニウム微粒子100重量部が、重合度1000以上でケン化度80~95モル%の部分ケン化ポリビニルアルコールを含有するバインダー7~35重量部により結合されたインク受容層が形成されていることを特徴とするインクジェット記録用シート。

【請求項1】 基材シートの少な  
くとも片面に、インクジェットプリンターによる記録が  
可能なインク受容層が形成されたインクジェット記録用  
シートに関し、さらに詳しくは、光沢性とインク受容層  
の強度に優れると共に、インク受容性、乾燥性、定着  
性、ドットの再現性などの印字性、インク発色性、黒色  
再現性、耐水性、耐候性などが良好で、インクの滲みや  
印字後の経時変化が抑制されたインクジェット記録用  
シートに関する。

#### 【0002】

【従来の技術】インクジェット記録は、インクをノズル  
から噴出して微小な液滴をつくり、これを電気入力信号  
に応じた画素として紙などの基材に付着させて、文字、

粒子径200nm以下のγ型結晶形態の酸化アルミニウム  
微粒子100重量部が、重合度1000以上でケン化度  
80～95モル%の部分ケン化ポリビニルアルコールを  
含有するバインダー7～35重量部により結合されたイン  
ク受容層が形成されていることを特徴とするインクジ  
ェット記録用シート。

【請求項2】 γ型結晶形態の酸化アルミニウム微粒子  
が、その1次粒子の平均粒子径が20nm以下のもので  
あって、かつ、その2次凝聚体が平均粒子径200nm  
以下に微粉碎された微粒子である請求項1記載のイン  
クジェット記録用シート。

【請求項3】 バインダーが、(1)前記部分ケン化ポ  
リビニルアルコール60～100重量%と、(2)完全  
ケン化ポリビニルアルコール及びシラン変性ポリビニル  
アルコールからなる群より選ばれる少なくとも1種のポ  
リビニルアルコール0～40重量%とを含有するバイン  
ダーである請求項1または2記載のインクジェット記録  
用シート。

【請求項4】 インク受容層が、ポリビニルアルコール  
の水酸基と反応性を有する架橋剤をさらに含有し、か  
つ、インク受容層中のバインダー成分が該架橋剤により  
架橋されている請求項1ないし3のいずれか1項に記載  
のインクジェット記録用シート。

【請求項5】 インク受容層の上に、水溶性高分子バ  
インダーにより結合された粒子径10～100nmのシリ  
カ微粒子を含有する表面処理層がさらに形成されている  
請求項1ないし4のいずれか1項に記載のインクジェット  
記録用シート。

【請求項6】 基材シートの片面にインク受容層が形成  
され、かつ、その反対側の面に粘着剤層が形成され、さ  
らに必要に応じて、粘着剤層の上に剥離シートが積層さ  
れている請求項1ないし5のいずれか1項に記載のイン  
クジェット記録用シート。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基材シートの少な  
くとも片面に、インクジェットプリンターによる記録が  
可能なインク受容層が形成されたインクジェット記録用  
シートに関し、さらに詳しくは、光沢性とインク受容層  
の強度に優れると共に、インク受容性、乾燥性、定着  
性、ドットの再現性などの印字性、インク発色性、黒色  
再現性、耐水性、耐候性などが良好で、インクの滲みや  
印字後の経時変化が抑制されたインクジェット記録用  
シートに関する。

【0003】インクジェット記録用のインクジェットプリンターは、印  
字に必要な部品として、プリンターヘッドとインクカ  
ートリッジを備えているだけによく、インクを定着させる  
ための加熱ローラや感光体ドラムなどを必要としない。  
インクジェットプリンターは、小型で低価格であること  
に加えて、ヘッドの増設だけでカラー印字も簡単に打ち  
出すことが可能である。インクジェット記録は、このよ  
うな優れた特徴を有するため、パソコンコンピュータ  
やワードプロセッサーなどの印字に使用されているが、  
最近では、複写機、ファクシミリ、プロッターなどの各  
種出力機器への応用も図られている。インクジェット記  
録における記録媒体としては、紙だけではなく、布、ガ  
ラス、合成樹脂なども検討されている。

【0004】特に、合成樹脂シートは、他の記録媒体  
(記録用シート)と比べて、一般に、耐熱性、寸法安定  
性、剛性等のバランスに優れ、透明性、耐久性等の要求  
を満足させる材質の選択も容易である。一方、インクジ  
ェット記録によれば、鮮明な絵柄を得ることができ、カラ  
ー印字(多色化)も容易である。したがって、合成樹  
脂シートをインクジェット記録用の記録媒体とすること  
ができるならば、種々の用途分野への展開が可能であ  
る。例えば、オーバーヘッドプロジェクター(OHP)  
用の原紙としてポリエチレンシートなどの透明な合成樹  
脂シートが用いられているが、この原紙を記録用シート  
として使用することができるならば、各種の会議や学  
会、講演、説明会、商品の宣伝等でのOHPの利用の拡  
大に貢献することができる。透明性の低い合成樹脂シ  
ート基材であっても、インクジェット記録により鮮明な絵  
柄やカラー画像を形成することができるならば、記録、  
説明、宣伝の資料などとして活用することができる。

【0005】ところが、合成樹脂シートは、一般に、イ  
ンクジェット記録用のインクを受容し難いという問題が  
ある。インクジェットプリンターでは、ジェットノズル  
部でのインクの乾燥によりインクの粘度が上昇して噴出  
不良となるのを防ぐために、乾燥し難いインクが用いられ  
ている。インクジェット用インクは、一般に、水溶性  
の染料、バインダー、添加剤等を水に溶解したものから  
なるため、疎水性の合成樹脂シート上では、インクの乾  
燥や定着が不良となる。インクジェットプリンターで印  
字を行うには、記録媒体として、インクの水分を急速に  
吸収して乾燥固化させる機能を有するものを使用するこ  
とが必要である。

【0006】そこで、従来より、合成樹脂シートをイン  
クジェット記録用インクに適した記録用シートとして使  
用するため、合成樹脂シート上に、急速な吸水性を示  
すインク受容層を形成することが提案されている。例え  
ば、(1)透明性を有する合成樹脂シート表面に、ポリ  
ビニルビロリドンを含有するインク受容層を設けたイン

クジェット記録用シート（特開昭61-32788号公報）、（2）透明な熱可塑性樹脂フィルム上に、ポリビニルアルコールやゼラチンなどの水溶性樹脂とコロイダルシリカを含む透明な層を設けた記録用シート（特開昭61-19389号公報）、（3）透明なプラスチックフィルム上に、平均粒径1～100μmの超微粒子と平均粒径1～20μmの微粒子を含有する水溶性高分子の薄膜を設けた記録シート（特開昭61-280983号公報）、（4）透明性フィルム上に粒径5～50μm程度の透明性微粒子（ガラスビーズや合成樹脂球状マイクロビーズ）を含有させた透明性接着剤を塗布したオーバーヘッドプロジェクタ用フィルム（特開昭61-24494号公報）などが提案されている。

【0006】しかしながら、ポリビニルビロリドンなどの水溶性高分子をインク受容層とする従来の膨潤型の記録用シートは、インクの固着能力が不十分であるため、印字後の経時変化により画像のシャープさが低下するという欠点がある。また、膨潤型の記録用シートは、吸湿により粘着性を持ち、ブロッキングするなど取扱いが低下する。水溶性高分子をバインダーとして、コロイダルシリカやアルミナなどの無機充填剤を高比率で混入し、ポーラスなインク受容層とした従来の吸水型の記録用シートは、透明性が劣ったり、受容層が脆くて割れやすいという欠点がある。合成樹脂球状マイクロビーズを水溶性高分子バインダーで結合固定してなるインク受容層は、インクの吸収性は良いものの、インクの定着性に劣り、滲みが多く、しかも受容層が脆くて割れやすいという欠点がある。

【0007】一方、インクジェット記録用シートには、基材シート上に、次のような特性を有するインク受容層が形成されていることが求められている。

- ①インクの受容性、吸収乾燥性、定着性、ドットの再現性等の印字性に優れていること、
- ②インクの発色が鮮明で、しかも経時により変色しないこと、
- ③被膜強度や耐水性に優れていること、
- ④積層状態で保存しても、各シート間でブロッキングを起こさないこと、
- ⑤画像の端部をシャープに表現できるインクドットの適度な広がりがあり、過度な滲みがないこと、
- ⑥粘着性があつたり、指紋跡等の付着がないこと。

さらに、用途分野によっては、例えば、透明性が高いこと、光沢があることなど、多くの特性が要求される。しかしながら、従来のインクジェット記録用シートは、これららの要求特性を充分に満足することができるものではなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、基材シートの少なくとも片面にインク受容層が形成されたインクジェット記録用シートであって、インク受容性、乾

燥性、定着性、ドットの再現性などの印字性に優れると共に、インクの発色性が良好で、黒色再現性にも優れ、インク受容層の被膜強度、耐水性、光沢などが良好で、さらには、インクの滲みや印字後の経時変化が抑制されたインクジェット記録用シートを提供することにある。本発明者らは、前記従来技術の問題点を克服するために銳意研究した結果、合成樹脂シートなどからなる基材シートの少なくとも片面に、特定のポリビニルアルコールを含有するバインダーにより結合された平均粒子径200nm以下のア型結晶形態の酸化アルミニウム微粒子を含有するインク受容層を形成することにより、前記目的を達成できることを見いだした。

【0009】酸化アルミニウムとしては、ア型結晶形態のものを選択して使用する。酸化アルミニウムは、その1次粒子の平均粒子径が20nm以下であることが好ましいが、粉末状態では、通常、1次粒子が凝聚して大粒子径の2次凝聚体を形成しているので、該2次凝聚体を平均粒子径が200nm以下になるように微粉碎して使用する。このようなア型結晶形態の酸化アルミニウム微粒子を、ポリビニルアルコールを含むバインダーにより結合してインク受容層とすることにより、優れた特性を示すインク吸収型（吸水型）のインク受容層を有するインクジェット記録用シートを得ることができる。すなわち、本発明のインクジェット記録用シートは、印字性、インク発色性、黒色再現性、耐水性が非常に良好で、インクジェット記録方式により、光沢の非常に良好な写真調の受像シートを得ることができる。この受像シートは、インク受容層の耐候性に優れるだけでなく、印字されたインクの耐候性をも向上させることができる。

【0010】インクジェット記録用シートには、インクのドット径の適度な広がりが必要であり、ドット径が小さすぎるとベタ印刷部分に白筋ができ、大きすぎると境界滲みが発生し、印字の鮮明さが失われる。このドット径が適度の大きさとなるように調整するために、本発明のインク受容層の上に、薄い表面処理層を設けることが好ましい。インク受容層の上に、水溶性高分子バインダーにより結合された粒子径10～100nmのシリカ微粒子を含有する表面処理層を形成すると、ドット径の調整だけでなく、プリンターロールによる搬送傷に起因する印刷ムラの防止の機能も果たすことが見いだされた。また、基材シートの片面にインク受容層を形成し、その反対側の面に粘着剤層を形成すれば、各種被着体に貼付できるタックシートを得ることができる。本発明は、これららの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、基材シートの少なくとも片面に、平均粒子径200nm以下のア型結晶形態の酸化アルミニウム微粒子100重量部が、重合度1000以上でケン化度80～95モル%の部分ケン化ポリビニルアルコールを含有するバインダー

7~35重量部により結合されたインク受容層が形成されていることを特徴とするインクジェット記録用シートが提供される。

【0012】また、本発明によれば、以下のような好ましい実施態様が提供される。

1. 基材シートが合成樹脂シートである前記のインクジェット記録用シート。

2.  $\alpha$ 型結晶形態の酸化アルミニウム微粒子が、その1次粒子の平均粒子径が20nm以下のものであって、かつ、その2次凝聚体が平均粒子径200nm以下に微粉砕された微粒子である前記のインクジェット記録用シート。

3.  $\alpha$ 型結晶形態の酸化アルミニウム微粒子が、 $\alpha$ 型結晶形態の酸化アルミニウム粒子を水中に分散させ、平均粒子径が200nm以下になるまで粉砕して得られたものである前記のインクジェット記録用シート。

4.  $\alpha$ 型結晶形態の酸化アルミニウム粒子の水中での粉砕が、粉砕手段として超音波ホモジナイザーまたは高圧式ホモジナイザーを用いて行われたものである前記のインクジェット記録用シート。

【0013】5. ポリビニルアルコールを含むバインダーが、(1) 重合度1000以上でケン化度80~95モル%の部分ケン化ポリビニルアルコールを好ましくは60~100重量%、より好ましくは65~99重量%、さらに好ましくは75~95重量%と、(2) 完全ケン化ポリビニルアルコール及びシラン変性ポリビニルアルコールからなる群より選ばれる少なくとも1種のポリビニルアルコールを好ましくは0~40重量%、より好ましくは1~35重量%、さらに好ましくは5~25重量%とを含むバインダーである前記のインクジェット記録用シート。

6. インク受容層が、ポリビニルアルコールの水酸基と反応性を有する架橋剤を含有するものである前記のインクジェット記録用シート。

7. インク受容層中のバインダー成分が前記架橋剤により架橋されている前記のインクジェット記録用シート。

【0014】8. インク受容層の上に、水溶性高分子バインダーにより結合された粒子径10~100nmのシリカ微粒子を含有する表面処理層が形成されている前記のインクジェット記録用シート。

9. 水溶性高分子バインダーが、ポリビニルアルコール及びシラン変性ポリビニルアルコールからなる群より選ばれる少なくとも一種のポリマーである前記のインクジェット記録用シート。

10. 表面処理層中のバインダー成分が架橋剤により架橋されている前記のインクジェット記録用シート。

11. 基材シートの片面にインク受容層が形成され、その反対側の面に粘着剤層が形成され、さらに必要に応じて、粘着剤層の上に剥離シートが積層されている前記のインクジェット記録用シート。

### 【0015】

#### 【発明の実施の形態】

##### 基材シート

本発明で使用する基材シートとしては、耐熱性、寸法安定性、剛性などを備えた合成樹脂により形成されたものが好ましく、例えば、ポリエステル(例、ポリエチレンテレフタレート)、セルローストリアセテート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリイミド等から形成されたシート(フィルムを含む)を挙げることができる。基材シートの厚さは、通常、20~250μm程度である。これらの中でも、厚さ25~150μmの延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムが特に好ましい。写真調の受像シートを調製する際は、上記の合成樹脂に酸化チタン等の体质顔料を練り込んで、白色隠蔽性を付与したシートを使用することが好ましい。また、用途に応じて、合成紙、コート紙等の合成樹脂シート以外のシート材料を基材シートとして使用することもできる。基材シートには、必要に応じて、接着性を向上させるために、プライマー層を設けたり、コロナ放電加工を行った後、その上に、インク受容層を形成してもよい。インク受容層は、通常、基材シートの片面に形成するが、所望により両面に形成してもよい。基材シートの両面にインク受容層を設けると、カール防止効果得られる。基材シートの片面にインク受容層を形成し、その反対面に他の材質からなるカール防止層を設けてもよい。

### 【0016】酸化アルミニウム微粒子

本発明では、平均粒子径200nm以下の $\alpha$ 型結晶形態の酸化アルミニウム微粒子をインク受容層の主要な成分として使用する。酸化アルミニウムには、種々の結晶形態が存在するが、熱力学的に安定な $\alpha$ 型と不安定な $\gamma$ 型の2つの結晶形態に大別することができる。 $\gamma$ 型は、結晶学的に分類すると、さらに $\alpha$ グループと $\delta$ グループに分けることができるが、これらの中でも、 $\delta$ グループの結晶形態を有する微粒子の方が好ましい。 $\gamma$ 型結晶形態の酸化アルミニウムは、1次粒子の平均粒子径10nm程度にまで小さくすることが可能であるが、粉末状態では、一般に、1次粒子が2次凝聚体を形成して、数千~数万nmにまで粒子径が大きくなる。このような大粒子径の酸化アルミニウム粉末を使用すると、インク受容層の光沢が失われるだけでなく、成膜性も悪くなる。

【0017】 $\gamma$ 型結晶形態の酸化アルミニウム粉末は、その1次粒子径が20nm以下であることが好ましい。そして、2次凝聚体となっている $\gamma$ 型結晶形態の酸化アルミニウム粉末から、平均粒子径200nm以下の微粒子を得るには、通常、ビーズミル、超音波ホモジナイザー、高圧式ホモジナイザー等の粉砕手段によって、微粒子になるまで粉砕する。 $\gamma$ 型結晶形態の酸化アルミニウム微粉末の平均粒子径は、好ましくは150nm以下、より好ましくは80~120nm程度である。この平均

粒子径が小さいほど、インク受容層の光沢が良好で、インクのドット径の大きさも適度のものとなる。平均粒子径が200 nmを越えると、光沢が低下するだけでなく、成膜性も悪くなり、インク受容層中にヒビ割れが多発し易くなる。

【0018】ア型結晶形態の酸化アルミニウムは、硬い結晶であるために、粉碎工程において、粉碎容器からの混入物が入り込み易く、インク受容層が着色汚染される原因となることがある。したがって、ア型結晶形態の酸化アルミニウム粒子を水中に分散させ、粉碎手段として、超音波ホモジナイザーや高圧式ホモジナイザーを用いた粉碎方式を採用することが好ましい。ア型結晶形態の酸化アルミニウム微粒子は、インク吸収性、乾燥性、定着性などの印字性に優れており、これを超微粒子化することにより、製膜性や光沢の優れた記録用シートを得ることができる。

#### 【0019】バインダー

本発明では、ア型結晶形態の酸化アルミニウム微粒子を含有するインク受容層を形成するためのバインダーとして、特定の部分ケン化ポリビニルアルコールを主成分として含有するバインダーを使用する。ア型結晶形態の酸化アルミニウム微粒子をインク受容層とするには、造膜性の良いバインダーを選択することが重要である。本発明者等は、特定のポリビニルアルコール（以下、PVAと略記）をバインダーとして用いることにより、良好な造膜性の得られることを見いだした。すなわち、PVAとして、特定の重合度とケン化度を有する部分ケン化PVAが特に好ましいことが判明した。

【0020】部分ケン化PVAをバインダーとして使用したインク受容層は、透明性の点では充分ではないため、OHPシート等の高度の透明性を要求される用途には必ずしも適当ではないが、印字性、インク発色性、耐水性が非常に良好で、しかも光沢に優れた写真調の受像シートを与えることができる。この受像シートは、インク受容層の耐候性が優れるだけでなく、印字されたインクの耐候性をも向上させることができる。したがって、本発明のインクジェット記録用シートは、このような特徴を活かして、例えば、記録、説明、宣伝等の資料などの広範な分野で使用することができる。

【0021】PVAは、一般に、ポリ酢酸ビニルを加水分解（ケン化）して得られるポリマーである。PVAとしては、重合度及びケン化度の異なる多くの種類のものが市販されている。ア型結晶形態の酸化アルミニウム微粒子を含有するPVAの造膜性は、その重合度、ケン化度、及び添加量により大きく異なる。本発明では、重合度が1000以上で、ケン化度が80～95モル%の部分ケン化PVAが優れた造膜性を示すため好ましい。低重合度または低ケン化度のPVAをア型結晶形態の酸化アルミニウム微粒子のバインダーとして用いると、造膜性が悪く、ヒビ割れが発生しやすい。また、バインダー

として、完全ケン化PVAを多量に使用すると、ゲル化が激しく、塗工が困難ないしは不能となる。

【0022】バインダーの使用割合は、ア型結晶形態の酸化アルミニウム微粒子100重量部に対し、7～35重量部であり、好ましくは10～30重量部である。バインダーの使用割合が少なすぎると、造膜性が悪く、ヒビ割れが発生し易くなり、多すぎると、インク吸収性が低下してインク滲みが発生し、印字性が低下する。バインダーとしては、前記の部分ケン化PVAを単独で使用することができるが、インク受容層の特性を改質する等の目的で、所望により、他のバインダー成分を少量成分として併用することができる。例えば、完全ケン化PVA及び/またはシラン変性PVAを、バインダー全量基準で、好ましくは40重量%以下（0～40重量%）、より好ましくは1～35重量%、さらに好ましくは5～25重量%の割合で含有させると、インク受容層の耐水性をより一層向上させることができる。残余は、部分ケン化PVAである。完全ケン化PVA及びシラン変性PVAは、印字性への影響は少ないが、その使用量が多すぎると、粘度上昇やゲル化を起こし、塗工性が低下する。

【0023】完全ケン化PVAは、ケン化度が95モル%を越えてケン化されており、そのケン化度は、通常、98～99モル%であり、ポリ酢酸ビニル中の酢酸ビニル基の殆ど全てがケン化されている。完全ケン化PVAとしては、重合度の異なる多くの種類が市販されているが、本発明では、重合度1000以上の比較的高分子量のものがインク受容層の成膜性を向上させるので好適である。シラン変性PVAは、PVAにシラノール基を導入したものであり、例えば、クラレ（株）よりR-ポリマーとして市販されているポリマーを挙げることができる。本発明では、重合度が高く、シラノール基の比較的小ないものが適している。重合度の低いものは、成膜性が悪く、一方、シラノール基の多いものは、増粘、ゲル化が激しく、塗工性が悪い。

#### 【0024】インク受容層

本発明のインクジェット記録用シートは、基材シートの少なくとも片面に、部分ケン化PVAを含むバインダーにより結合された平均粒子径200 nm以下のア型結晶形態の酸化アルミニウム微粒子を含有するインク受容層が形成されたものである。本発明のインク受容層は、ア型結晶形態の酸化アルミニウム微粒子を含有しているため、インク受容性、乾燥性、定着性、ドットの再現性などの印字性、光沢、耐水性などに優れている。本発明のインク受容層は、部分ケン化PVAを含有するバインダーを使用しているので、造膜性に優れると共に、印字性、インク発色性、黒色再現性、耐水性が非常に良好で、光沢にも優れた写真調の受像シートを与えることができる。さらに、部分ケン化PVAを含有するバインダーを用いているため、インク受容層の耐候性が優れるだ

用のハイナーを少量の割合で併用してもよい。

【0025】本発明の $\gamma$ 型結晶形態の酸化アルミニウム微粉末とPVA系バインダーから形成されたインク受容層は、ポリビニルビロリドン等の水溶性高分子を主成分とした従来の潤滑タイプのインク受容層と比較すると耐水性に優れているが、PVAの水酸基と反応可能な架橋剤を添加し、架橋させることにより、耐水性をさらに向上させることができる。架橋剤としては、例えば、メラミン・ホルムアルデヒド樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ジアルデヒド澱粉等を挙げることができる。架橋剤の使用割合は、架橋剤の種類や所望の架橋度合等によって、適宜定めることができるが、PVA 100重量部に対して、通常1～20重量部、好ましくは5～15重量部である。基材シート上に、インク受容層を形成するには、通常、各成分を水に均一に分散または溶解させたインク受容層液（塗布液）を調製し、この塗布液を基材シートの少なくとも片面に塗布し、乾燥させる。塗布液の分散媒体としては、水を使用するが、所望により、アルコール等の水と相溶性のある有機溶媒を混合して、乾燥時間の短縮等を図ることができる。

【0026】塗布液を調製する好ましい方法は、次のとおりである。

(1)  $\gamma$ 型結晶形態の酸化アルミニウム粉末（2次凝聚体）の水分散液を調製し、超音波ホモジナイザーや高圧式ホモジナイザーを用いた粉碎手段によって、平均粒子径が200 nm以下になるまで粉碎し、スラリー状の粘稠状分散液を作成する。分散液中の酸化アルミニウム微粉末の濃度は、通常5～40重量%、好ましくは10～30重量%程度である。

(2) 一方、バインダー水溶液を調製する。部分ケン化PVAを含有するバインダーの水溶液は、例えば、部分ケン化PVA 60～100重量%と完全ケン化PVA及び/またはシラン変性PVA 0～40重量%を含むPVAを、イオン交換水に一方攪拌機等で攪拌しながら添加して、均一に分散させた後、90～95℃に加熱して2～3時間攪拌して溶解させる。水溶液中のPVAの濃度は、通常3～20重量%、好ましくは5～15重量%程度である。

(3) このようにして調製したPVA水溶液を、 $\gamma$ 型結晶形態の酸化アルミニウム微粒子分散液に適量添加攪拌してインク受容層液を調製する。この際、必要に応じて、架橋剤等のその他の成分を添加し、さらに、必要に応じて、水で希釈して、所望の固形分濃度の塗布液を調製する。塗布液の固形分濃度は、通常5～30重量%、好ましくは10～25重量%程度である。

【0027】基材シートの表面にインク受容層液（塗布液）を塗工する手段としては、例えば、ロールコーナー

シク受容層の乾燥後の厚さは、通常5～50  $\mu$ m、好ましくは15～40  $\mu$ mである。インク受容層の厚さが薄すぎると、インク吸収能力不足となり、印字性が低下し、逆に、厚すぎると、被膜割れを起こすおそれがあり、コストアップの要因にもなるため、いずれも好ましくない。塗布液が架橋剤を含有する場合、塗工後の乾燥工程での加熱条件を調整することによりPVAの架橋が行われる。

#### 【0028】表面処理層

前記のインク受容層は、そのままでも使用することができるが、光沢を高めたり、インクのドット径を調整したり、搬送傷を防止する等の目的のために、表面処理を行うことができる。表面処理は、インク受容層の上に、水溶性高分子バインダーにより結合された粒子径10～100 nmのシリカ微粒子を含有する表面処理層を形成することにより行う。表面処理層に使用するシリカ微粒子は、無水シリカの超微粒子を水中に分散せしめたコロイド溶液として供給され、粒子径が10～100 nmの各種グレードのものが、例えば、日産化学（株）よりスノーテックスの商品名で市販されている。シリカ微粒子の粒子径は、印字性及びプリンターロールによる搬送傷防止に微妙な影響を与える。一般的な傾向としては、粒子径の小さいものは、光沢を高め、印字ドット径の広がりが少なく、搬送傷の防止には効果的であるが、インク吸収速度は低下する傾向にある。必要とされる印字ドット径の大きさは、プリンターの種類、印字ドット数によって変化し、印字ドット数が少ない場合は、大きなドット径が要求され、印字ドット数が多い場合は、小さなドット径が要求される。そのため、シリカ微粒子の粒子径は、ドット径、光沢、搬送傷防止、インク吸収速度等を考慮して選択することが好ましい。各種特性のバランスを図るために、必要に応じて、粒子径が異なる数種類のシリカ微粒子をブレンドして用いてもよい。

【0029】水溶性高分子バインダーとしては、例えば、PVA、シラン変性PVA、水溶性セルロースエーテル、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルビロリドン、デンプン及びその誘導体等が使用できるが、中でも、PVAとシラン変性PVAが好適に使用できる。シリカ微粒子100重量部に対する水溶性高分子バインダーの配合割合は、通常1～100重量部、好ましくは5～30重量部である。水溶性高分子バインダーの量が少なすぎると、バインダー効果が弱く、表面処理剤層が脆くなり、多すぎると、インク吸収速度を低下させる。バインダー量は、印字ドット径の広がりにも影響を与えるので、その点も考慮して配合部数を設定する。

【0030】この表面処理剤層の耐水性を向上させるために、水溶性高分子バインダーの有する水酸基やカルボ

ン酸基と反応可能な架橋剤を添加することができる。架橋剤としては、メラミン・ホルムアルデヒド樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ジアルデヒド澱粉等を挙げることができる。架橋剤の使用割合は、水溶性高分子バインダーと架橋剤の種類によって異なるが、PVAとシラン変性PVAの場合は、ポリマー100重量部に対して、通常1~20重量部、好ましくは5~15重量部である。

【0031】表面処理剤の塗布量は、インク吸収速度への影響が大きく、塗布量が多すぎるとインク吸収速度を低下させる傾向にあるので、塗布量は、必要最小限にとどめることが望ましい。塗布量は、通常0.01~1g/m<sup>2</sup>、好ましくは0.03~0.3g/m<sup>2</sup>である。これよりも少ないと、搬送傷防止効果及びドット径調整効果が不充分であり、多すぎると、インク吸収速度を低下させ、印字性を低下させる。表面処理剤の塗布方法としては、0.1~5重量%の表面処理液を調製し、インク受容層の上に、グラビアコーターやマイヤーバーなどを使用して塗工して、熱風にて乾燥する手段が採用できる。

#### 【0032】タックシート

インクジェット記録用シートのインク受容層形成面とは反対側の面に、粘着剤層を形成することにより、各種被着体に貼付することが可能なタックシートとなる。このような層構成のタックシートは、各種粘着ラベル、シール類として使用することができる。より具体的には、インク受容層に印字した後、例えば、年賀状などの葉書に貼付することができる。粘着剤としては、アクリル系粘着剤、ゴム系粘着剤など、用途に応じて適宜選択することができる。耐候性を必要とする場合には、アクリル系

粘着剤が好ましい。一度貼付後に剥離することが必要な場合には、再剥離性の粘着剤を用いればよい。粘着剤層を保護するために、粘着剤層の上に剥離シートを積層することができる。剥離シートとしては、基材の表面をシリコーン等の剥離層を形成したものを用いる。剥離シートの基材としては、紙、プラスチックシートまたはフィルムなどが用いられるが、インクジェット記録用シート基材と同種のものを用いると、カールの発生を抑制することができる。例えば、インクジェット記録用シート基材にポリエチルを用いた場合、基材がポリエチル製の剥離シートを用いれば、粘着剤層を介して剥離シートを積層した場合に、カールの発生が抑えられるので望ましい。

#### 【0033】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明についてより具体的に説明する。

【0034】【実施例1】 $\gamma$ 型結晶形態で1次粒子の平均粒子径が20nm以下の酸化アルミニウム粉末であるアエロジルA<sub>12</sub>O<sub>3</sub>・C〔日本アエロジル(株)製〕600gを、分散安定剤として酢酸12gを溶解したイオン交換水2400gに、一方攪拌機にて攪拌して分散し、20重量%の分散液を調製した。この液を高圧式ホモジナイザーであるゴーリンホモジナイザー15MR-8TA型〔同業商事(株)〕にて、700kg/cm<sup>2</sup>の圧力を加えて粉碎し、乳白色のスリラー状の粘稠状分散液を得た。この分散液中に分散している無機微粒子の平均粒子径は、95nmであった。平均粒子径は、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置LA-910〔堀場製作所(株)製〕にて測定した。インク受容層の塗布液の配合は、下記の通りである。

##### 〈塗布液の配合処方A〉

- ①粉碎した無機微粒子(平均粒子径95nm)・・・100g(固体分)  
アエロジルA<sub>12</sub>O<sub>3</sub>・C( $\gamma$ 型酸化アルミニウム微粒子)
- ②部分ケン化ポリビニルアルコール・・・15g(固体分)  
PVA-217〔クラレ(株)製〕、重合度1700、ケン化度88モル%
- ③メラミン・ホルムアルデヒド樹脂(架橋剤)・・・1.5g(固体分)  
Sumirez Resin 613〔住友化学工業(株)製〕
- ④イオン交換水・・・固体分濃度17重量%に調製

塗布液の溶液粘度は、320mPa・s(30°C)であった。

【0035】100μm厚さの白色ポリエチルフィルム〔メリネックス#339、アイ・シー・アイ・ジャパン(株)製〕の片面に、配合処方Aの塗布液を乾燥後の塗布厚さが30μmになるようにコンマコーターにて塗布して、110°Cで3分間の条件で乾燥してインク受容層が形成されたインクジェット記録用シートを得た。この記録用シートのインク受容層は、光沢が非常に高く、被膜強度、耐水性も良好なものであった。インクジェッ

トプリンターMJ700V2C〔セイコーホーリング(株)製〕にて印字試験を行った結果、インク受容性、乾燥性、定着性が良好で、ドット再現性や黒色再現性に優れ、滲みもなかった。ただし、インクのドット径はやや小さく、ベタ印刷部に白筋がわずかに認められ、プリンターロールによるわずかな搬送傷も認められたが、いずれも実用に許容できる範囲内であった。この記録用シートは、耐水性が良好で、かつ、経日によっても、画像のシャープさは変化しなかった。

#### 【0036】【実施例2】

##### 〈塗布液の配合処方B〉

- ①粉碎した無機微粒子(平均粒子径95nm)・・・100g(固体分)

アエロジルA  $\text{I}_2\text{O}_3$ ・C (γ型酸化アルミニウム微粒子)

②部分ケン化ポリビニルアルコール ······ 25 g (固体分)

PVA-235 (クラレ (株) 製)、重合度3500、ケン化度88モル%

③メラミン・ホルムアルデヒド樹脂 (架橋剤) ······ 2.5 g (固体分)

Sumirez Resin 613 (住友化学工業 (株) 製)

④イオン交換水 ······ 固形分濃度15重量%に調製

塗布液の溶液粘度は、560 mPa・s (30°C) であった。部分ケン化ポリビニルアルコールの種類と配合部数を変え、溶液粘度調整のため固体分濃度を下げた以外は、実施例1と同様にして配合処方Bの塗布液を調製し、次いで、実施例1と同様に塗工して、インクジェット記録用シートを得た。この記録用シートのインク受容層は、光沢が非常に高く、被膜強度、耐水性も良好なものであった。インクジェットプリンターMJ700V2C (セイコーエプソン (株) 製) にて印字試験を行った

〈塗布液の配合処方C〉

①粉碎した無機微粒子 (平均粒子径95 nm) ······ 100 g (固体分)

アエロジルA  $\text{I}_2\text{O}_3$ ・C (γ型酸化アルミニウム微粒子)

②部分ケン化ポリビニルアルコール ······ 18 g (固体分)

PVA-235 (クラレ (株) 製)、重合度3500、ケン化度88モル%

③シラン変性ポリビニルアルコール ······ 2 g (固体分)

クラレRポリマー R-1130 (クラレ (株) 製)、ケン化度98~99モル%

④イオン交換水 ······ 固形分濃度16重量%に調製

塗布液の溶液粘度は、450 mPa・s (30°C) であった。バインダーとしてシラン変性ポリビニルアルコールを部分ケン化ポリビニルアルコールと併用し、配合部数を変え、溶液粘度調整のため固体分濃度を変えた以外は、実施例1と同様にして配合処方Cの塗布液を調製し、次いで、実施例1と同様に塗工して、インクジェット記録用シートを得た。この記録用シートのインク受容層は、光沢が非常に高く、被膜強度、耐水性も良好なものであった。インクジェットプリンターMJ700V2C

〈塗布液の配合処方D〉

①粉碎した無機微粒子 (平均粒子径95 nm) ······ 100 g (固体分)

アエロジルA  $\text{I}_2\text{O}_3$ ・C (γ型酸化アルミニウム微粒子)

②部分ケン化ポリビニルアルコール ······ 18 g (固体分)

PVA-235 (クラレ (株) 製)、重合度3500、ケン化度88モル%

③完全ケン化ポリビニルアルコール ······ 2 g (固体分)

PVA-117 (クラレ (株) 製)、重合度1700、ケン化度98.5モル%

④メラミン・ホルムアルデヒド樹脂 (架橋剤) ······ 2 g (固体分)

Sumirez Resin 613 (住友化学工業 (株) 製)

⑤イオン交換水 ······ 固形分濃度16重量%に調製

塗布液の溶液粘度は、530 mPa・s (30°C) であった。バインダーとして完全ケン化ポリビニルアルコールを部分ケン化ポリビニルアルコールと併用し、配合部数を変え、溶液粘度調整のため固体分濃度を変えた以外は、実施例1と同様にして配合処方Dの塗布液を調製し、実施例1と同様に塗工して、インクジェット記録用

結果、インク受容性、乾燥性、定着性が良好で、ドット再現性や黒色再現性に優れ、滲みもなかった。ただし、インクのドット径はやや小さく、ベタ印刷部に白筋がわずかに認められ、プリンターロールによるわずかな搬送傷も認められたが、いずれも実用的に許容できる範囲内であった。この記録用シートは、耐水性が良好で、かつ、経日によっても、画像のシャープさは変化しなかった。

【0037】 [実施例3]

〔セイコーエプソン (株) 製〕にて印字試験を行った結果、インク受容性、乾燥性、定着性が良好で、ドット再現性や黒色再現性に優れ、滲みもなかった。ただし、インクのドット径はやや小さく、ベタ印刷部に白筋がわずかに認められ、プリンターロールによるわずかな搬送傷も認められたが、いずれも実用的に許容できる範囲内であった。この記録用シートは、耐水性が良好で、かつ、経日によっても、画像のシャープさは変化しなかった。

【0038】 [実施例4]

シートを得た。この記録用シートのインク受容層は、光沢が非常に高く、被膜強度、耐水性も良好なものであった。インクジェットプリンターMJ700V2C (セイコーエプソン (株) 製) にて印字試験を行った結果、インク受容性、乾燥性、定着性が良好で、ドット再現性や黒色再現性に優れ、滲みもなかった。ただし、インクのド

ドット径はやや小さく、ベタ印刷部に白筋がわずかに認められ、プリンターロールによるわずかな搬送傷も認められたが、いずれも実用的に許容できる範囲内であった。この記録用シートは、耐水性が良好で、かつ、経日によっても、画像のシャープさは変化しなかった。

〈表面処理液の配合処方a〉

- ①シリカ微粒子（粒子径：20～30nm）………100g（固体分）  
スノーテックスST-50（日産化学（株）製、シリカ超微粒子のコロイド溶液、固体分48重量%）
- ②完全ケン化ポリビニルアルコール……………10g（固体分）  
PVA-117（クラレ（株）製）、重合度1700、ケン化度98.5モル%
- ③メラミン／ホルムアルデヒド樹脂（架橋剤）………1g（固体分）  
Sumirez Resin 613（住友化学工業（株）製）
- ④イオン交換水……………固体分濃度1重量%に調製

表面処理液の溶液粘度は、1.5mPa·s(30°C)であった。実施例1で得たインクジェット記録用シートのインク受容層の上に、溶液塗布量約10g/m<sup>2</sup>となるようにグラビアコーティングにて表面処理液を塗工した後、110°Cで3分間乾燥してインクジェット記録用シートを得た。この記録用シートの表面処理したインク受容層は、光沢が一段と増した。インクジェットプリンターMJ700V2C（セイコーエプソン（株）製）にて印字試験を行った結果、インク受容性、乾燥性、定着性が良好で、ドット再現性や黒色再現性にも優れ、滲みもなかった。しかも、インクのドット径は広くなり、ベタ印刷部に白筋は認められず、プリンターロールによる搬送傷も認められなかった。この記録用シートは、耐水性が良好で、かつ、経日によっても、画像のシャープさは変化しなかった。

【0040】[実施例6] 実施例2で得たインクジェット記録用シートのインク受容層の上に、溶液塗布量約1

〈表面処理液の配合処方b〉

- ①シリカ微粒子（粒子径70～100nm）………100g（固体分）  
スノーテックスST-ZL（日産化学（株）製、シリカ超微粒子のコロイド溶液、固体分40重量%）
- ②シラン変性ポリビニルアルコール……………10g（固体分）  
クラレRポリマーR-1130（クラレ（株）製）、ケン化度98～99モル%
- ③メラミン・ホルムアルデヒド樹脂（架橋剤）………1g（固体分）  
Sumirez Resin 613（住友化学工業（株）製）
- ④イオン交換水……………固体分濃度1重量%に調製

表面処理液の溶液粘度は、1.8mPa·s(30°C)であった。実施例3で得たインクジェット記録用シートのインク受容層の上に、溶液塗布量約10g/m<sup>2</sup>となるようにグラビアコーティングにて表面処理液を塗工した後、110°Cで3分間乾燥してインクジェット記録用シートを得た。この記録用シートの表面処理したインク受容層は、光沢が一段と増した。インクジェットプリンターMJ700V2C（セイコーエプソン（株）製）にて印字

【0039】[実施例5] インク受容層を表面処理するための表面処理液を以下の処方で調製し、実施例1で得られたインクジェット記録用シートのインク受容層の上に塗工した。

0g/m<sup>2</sup>となるようにグラビアコーティングにて実施例5で調製した表面処理液を塗工し、110°Cで3分間乾燥してインクジェット記録用シートを得た。この記録用シートの表面処理したインク受容層は、光沢が一段と増した。インクジェットプリンターMJ700V2C（セイコーエプソン（株）製）にて印字試験を行った結果、インク受容性、乾燥性、定着性が良好で、ドット再現性や黒色再現性にも優れ、滲みもなかった。しかも、インクのドット径は広くなり、ベタ印刷部に白筋は認められず、プリンターロールによる搬送傷も認められなかった。この記録用シートは、耐水性が良好で、かつ、経日によっても、画像のシャープさは変化しなかった。

【0041】[実施例7] インク受容層を表面処理するための表面処理液を以下の処方で調製し、実施例3で得られたインクジェット記録用シートのインク受容層の上に塗工した。

試験を行った結果、インク受容性、乾燥性、定着性が良好で、ドット再現性や黒色再現性にも優れ、滲みもなかった。しかも、インクのドット径は広くなり、ベタ印刷部に白筋は認められず、プリンターロールによる搬送傷も認められなかった。この記録用シートは、耐水性が良好で、かつ、経日によっても、画像のシャープさは変化しなかった。

【0042】[実施例8] インク受容層を表面処理する

ための表面処理液を以下の処方で調製し、実施例4で得られたインクジェット記録用シートのインク受容層の上に塗工した。

〈表面処理液の配合処方c〉

- ①シリカ微粒子（粒子径20~30nm）·····50g（固体分）  
スノーテックスST-50（日産化学（株）製）
- ②シリカ微粒子（粒子径70~100nm）·····50g（固体分）  
スノーテックスST-ZL（日産化学（株）製）
- ③シラン変性ポリビニルアルコール·····10g（固体分）  
クラレRポリマーR-1130（クラレ（株）製）
- ④メラミン・ホルムアルデヒド樹脂（架橋剤）·····1g（固体分）  
Sumirez Resin 613（住友化学工業（株）製）
- ⑤イオン交換水·····固体分濃度1重量%に調製

表面処理液の溶液粘度は、20mPa·s(30°C)であった。実施例4で得たインクジェット記録用シートのインク受容層の上に、溶液塗布量約10g/m<sup>2</sup>となるようにグラビアコーティングにて表面処理液を塗工した後、110°Cで3分間乾燥してインクジェット記録用シートを得た。この記録用シートの表面処理したインク受容層は、光沢が一段と増した。インクジェットプリンターMJ700V2C（セイコーエプソン（株）製）にて印字試験を行った結果、インク受容性、乾燥性、定着性が良好で、ドット再現性や黒色再現性にも優れ、滲みもなかった。しかも、インクのドット径は広くなり、ベタ印刷部に白筋は認められず、プリンターロールによる搬送傷も認められなかった。この記録用シートは、耐水性が良好で、かつ、経日によくても、画像のシャープさは変化しなかった。

〈塗布液の配合処方E〉

- ①粉碎した無機微粒子（平均粒子径184nm）·····100g（固体分）  
アエロジルA<sub>12</sub>O<sub>3</sub>·C（γ型酸化アルミニウム微粒子）
- ②部分ケン化ポリビニルアルコール·····1.5g（固体分）  
PVA-217（クラレ（株）製）、重合度1700、ケン化度88モル%
- ③メラミン・ホルムアルデヒド樹脂（架橋剤）·····1.5g（固体分）  
Sumirez Resin 613（住友化学工業（株）製）
- ④イオン交換水·····固体分濃度13重量%に調製

塗布液の溶液粘度は、280mPa·s(30°C)であった。アエロジルA<sub>12</sub>O<sub>3</sub>·C（γ型酸化アルミニウム微粒子）の粉碎後の平均粒子径が異なる以外は、実施例1と同様にして配合処方Eの塗布液を調製し、実施例1と同様に塗工して、インクジェット記録用シートを得た。この記録用シートのインク受容層は、光沢がやや低めであるが、被膜強度、耐水性も良好なものであった。インクジェットプリンターMJ700V2C（セイコーエプソン（株）製）にて印字試験を行った結果、インク

受容性、乾燥性、定着性が良好で、ドット再現性や黒色再現性にも優れ、滲みもなかった。ただし、インクのドット径はやや小さく、ベタ印刷部に白筋がわずかに認められ、プリンターロールによるわずかな搬送傷も認められたが、いずれも実用的に許容できる範囲内であった。この記録用シートは、耐水性が良好で、かつ、経日によくても、画像のシャープさは変化しなかった。

【0044】[比較例1]以下の配合処方により塗布液を調製した。

- ①粉碎した無機微粒子（平均粒子径95nm）·····100g（固体分）  
アエロジルA<sub>12</sub>O<sub>3</sub>·C（γ型酸化アルミニウム微粒子）
- ②部分ケン化ポリビニルアルコール·····1.5g（固体分）  
PVA-205（クラレ（株）製）、重合度500、ケン化度88モル%
- ③メラミン・ホルムアルデヒド樹脂（架橋剤）·····1.5g（固体分）

## Sumirez Resin 613 [住友化学工業(株)製]

④イオン交換水 ······ 固形分濃度17重量%に調製

塗布液の溶液粘度は、250mPa·s(30°C)であった。部分ケン化ポリビニルアルコールとして重合度の低いPVA-205を使用した以外は、実施例1と同様にして塗布液を調製して塗工した。この塗布液は、成膜性が悪く、乾燥時に、インク受容層がヒビ割れを起こ

## 〈塗布液の配合処方G〉

①粉碎した無機微粒子(平均粒子径95nm) ····· 100g(固体分)  
アエロジルAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·C(γ型酸化アルミニウム微粒子)

②シラン変性ポリビニルアルコール ······ 15g(固体分)  
クラレRポリマー R-1130[クラレ(株)製]、ケン化度98~99モル%

③メラミン・ホルムアルデヒド樹脂(架橋剤) ····· 1.5g(固体分)

## Sumirez Resin 613 [住友化学工業(株)製]

④イオン交換水 ······ 固形分濃度17重量%に調製

シラン変性ポリビニルアルコールであるR-1130を単独で使用した以外は実施例1と同様にして塗布液を調製して塗工を試みた。しかし、この塗布液は、調製時に激しい粘度上昇を起こし、ゲル状態を呈し、塗工不能であった。塗布液の溶液粘度も、ゲル化のため測定できな

かった。したがって、印字性などの評価は行わなかつた。

【0045】[比較例2]以下の配合処方により塗布液を調製した。

## 〈塗布液の配合処方H〉

①粉碎した無機微粒子(平均粒子径95nm) ····· 100g(固体分)  
アエロジルAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·C(γ型酸化アルミニウム微粒子)

②部分ケン化ポリビニルアルコール ······ 40g(固体分)  
PVA-235[クラレ(株)製]、重合度3500、ケン化度88モル%

③メラミン/ホルムアルデヒド樹脂(架橋剤) ····· 1.5g(固体分)

## Sumirez Resin 613 [住友化学工業(株)製]

④イオン交換水 ······ 固形分濃度14重量%に調製

この塗布液の溶液粘度は、250mPa·s(30°C)であった。部分ケン化ポリビニルアルコールであるPVA-235の部数を増やした以外は、実施例2と同様にして塗布液を調製し、塗工してインクジェット記録用シートを得た。この記録用シートのインク受容層は、光沢が非常に高く、被膜強度、耐水性も良好なものであった。しかし、この記録シートは、インク吸収性が不足してインク滲みが発生し、印字性の劣るものであった。

【0047】[比較例4]γ型結晶形態の酸化アルミニウム粉末であるアエロジルAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·C[日本アエロジル(株)製]360gを分散安定剤として酢酸7.2g

を溶解したイオン交換水2640gに一方攪拌機にて攪拌して分散し、12重量%の分散液を調製した。この液を高圧式ホモジナイザーであるゴーリンホモジナイザー15MR-8TA型[同業商事(株)]にて300kg/cm<sup>2</sup>圧力で粉碎して乳白色のスラリー状の粘稠状分散液を得た。この分散液中に分散している無機微粒子の平均粒子径は、272nmであった。平均粒子径は、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置LA-910[堀場製作所(株)製]にて測定した。インク受容層の塗布液の配合は、下記の通りである。

## 〈塗布液の配合処方I〉

①粉碎した無機微粒子(平均粒子径272nm) ····· 100g(固体分)  
アエロジルAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·C(γ型酸化アルミニウム微粒子)

②部分ケン化ポリビニルアルコール ······ 15g(固体分)  
PVA-217[クラレ(株)製]、重合度1700、ケン化度88モル%

③メラミン/ホルムアルデヒド樹脂(架橋剤) ····· 1.5g(固体分)

## Sumirez Resin 613 [住友化学工業(株)製]

④イオン交換水 ······ 固形分濃度11重量%に調製

塗布液の溶液粘度は、250mPa·s(30°C)であった。アエロジルAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·C(γ型酸化アルミニウム

微粒子)の粉碎後の平均粒子径が異なる以外は、実施例1と同様にして配合処方Iの塗布液を調製し、実施例1

	実験例									比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4
受容層	A	B	C	D	A	B	C	D	E	F	G	H	I
表面処理剤	-	-	-	-	a	a	b	c	-	-	-	-	-
ドット径 ( $\mu$ m)	85	88	84	85	89	91	105	95	77	-	-	112	-
光沢度 (%)	44	45	48	45	52	54	50	51	38	-	-	46	29
インク受容性	○	○	○	○	○	○	○	○	○			△	
インク定着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○		○	○	
ドット再現性	○	○	○	○	○	○	○	○	○		×	×	
滲み	○	○	○	○	○	○	○	○	○	評価不能	評価不能		
搬送傷	△	△	△	△	○	○	○	○	△		△	○	
経日変化	○	○	○	○	○	○	○	○	○			○	
耐水性	○	○	○	○	○	○	○	○	○			○	
黒色再現性	○	○	○	○	○	○	○	○	○			×	

#### 【0049】〈測定法〉

##### (1) ドット径

インクジェットプリンターMJ700V2C(セイコーユニコム(株)製)を用いて、記録用シートに黒インクを1ドット単独で印字し、黒インクドットの直径( $\mu$ m)を読み取り顕微鏡(ミツトヨ(株)製)にて測定した。

##### (2) 光沢度

デジタル光沢計GP-60(東京電色(株)製)を用いて、JIS Z8741(鏡面光沢度測定方法)に従って、60°鏡面光沢Gs(60)(%)を測定した。基材シートとして白色ポリエチレンフィルムを使用した場合、Gs(60)44%以上で、目視的に高い光沢性を感じることができる。

#### 【0050】(3) 印字に関する評価

印字に関する評価は、セイコーユニコム(株)製のインクジェットプリンターMJ-700V2Cにて、記録用シートに印字性評価パターンを印字して行った。

##### ①インク受容性(乾燥性)

印字直後に、ベタ印刷部分に指で触って、以下の基準で評価した。

○: 指にインクが付着しない。  
 △: 指にインクがわずかに付着する。  
 ×: 指にインクが付着する。

##### ②インク定着性

印字後、インク受容層の上に紙を押し当てて放置し、以下の基準で評価した。

○: 紙面にインクが付着したり、経日により画像が不鮮明になる等の変化が起きない。  
 ×: 紙面にインクが付着したり、経日により画像が不鮮明になる等の変化が起こる。

##### ③ドット再現性

ドットの広がりを顕微鏡で拡大観察し、以下の基準で評価した。

○: ドットの形状及び大きさが一定であり、フェザリング等がない。  
 ×: ドットの形状及び大きさが不定であり、フェザリング等がある。

##### ④滲み

ベタ印刷の色の境界の滲みや重ね印刷部分の滲みを観察し、以下の基準で評価した。

○: 滲みがないかその程度が小さい。  
 ×: 滲みが認められる。

##### ⑤経日変化

印字後、6ヶ月間室内放置したときの画像の安定性、あるいは促進経日試験として、40°Cで80%RHの雰囲気下に一日放置した後の画像の安定性を以下の基準で評価した。

○: 画像に変化がない。  
 ×: 画像に変化が認められる。

## 【0051】(4) 搬送傷

記録用シート(A-4判)にインクジェットプリンターMJ700V2C(セイコーエプソン(株)製)にて印字し、プリンターロールによって発生する印字ムラの有無を観察し、以下の基準で評価した。

○: ベタ印刷部にプリンターロールによる搬送傷は認められない。

△: ベタ印刷部にプリンターロールによるわずかな搬送傷が認められる。

×: ベタ印刷部にプリンターロールによる搬送傷が認められる。

## (5) 耐水性

記録用シートに印字後、水中に3時間浸漬し、取り出して風乾して、以下の基準で評価した。

○: インク受容層の溶解及びインクの溶け出しがない。

△: インク受容層の溶解及びインクの溶け出しがある。

## (6) 黒色再現性

記録用シートに、インクジェットプリンターMJ800C(セイコーエプソン(株)製)用のブラックインクでグレースケールを印刷し、以下の基準で黒色再現性を評価した。

○: 茶変もなくリアルブラックが再現されている、

×: リアルブラックが再現されていない。

【0052】[実施例10] 表面をシリコーン系剥離剤で処理した厚さ75μmのポリエスチル剥離シートの剥離処理面に、厚さ20μmのアクリル系粘着剤層を形成した。一方、基材シートとして厚み38μmの白色ポリ

エステルフィルム[メリネックス#339、アイ・シー・アイ・ジャパン(株)製]を用いたこと以外は、実施例7と同様にしてインクジェット記録用シートを作製した。剥離シートの粘着剤層と、インクジェット記録用シートのインク受容層形成面とは反対側の面とを貼り合わせてタックシートとした。この記録用シートに、実施例7と同様の印字試験を行ったところ、実施例7と同様の良好な結果が得られた。また、プリンターで印刷を行っても、粘着剤のプリンターロール等への付着も見られなかった。

## 【0053】

【発明の効果】本発明によれば、基材シートの少なくとも片面にインク受容層が形成されたインクジェット記録用シートであって、光沢性とインク受容層の強度に優れると共に、インクの受容性、乾燥性、定着性、ドットの再現性、黒色再現性、耐水性などが良好で、インクの滲みや印字後の経時変化がないインクジェット記録用シートが提供される。また、インク受容層の表面をシリカ微粒子を含む表面処理剤によって処理することにより、印字ドット径の制御とプリンターロールによる搬送傷の防止が可能である。本発明のインクジェット記録用シートは、光沢が非常に良好であり、印字画質の高い写真調の受像シートを得るのに特に好適である。基材シートの片面にインク受容層、反対面に粘着剤層を形成し、必要に応じて、粘着剤層上に剥離シートを積層したタックシートとすれば、印字後、各種被着体に貼付することができる。

## フロントページの続き

## (72)発明者 伊藤 義一

東京都文京区関口二丁目3番3号 ニチバン株式会社内

## (72)発明者 水野 耕治

東京都文京区関口二丁目3番3号 ニチバン株式会社内

## (72)発明者 館野 英雄

東京都文京区関口二丁目3番3号 ニチバン株式会社内

## (72)発明者 大西 弘幸

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

## (72)発明者 大渡 章夫

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

## (72)発明者 板野 雅明

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

